

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

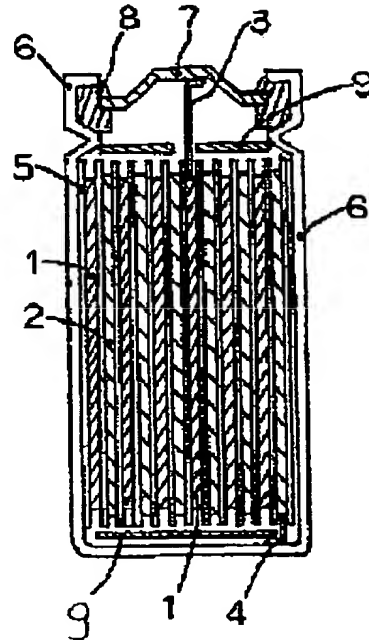
**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

**BEST AVAILABLE COPY**

A 15-9

TITLE : LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY



COPYRIGHT: (C)1997,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-106834

(43) 公開日 平成9年(1997)4月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 10/40

技術表示箇所

A

Z

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平7-263116

(22) 出願日

平成7年(1995)10月11日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 瀧澤 誠

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 森 吉彦

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 池田 正紀

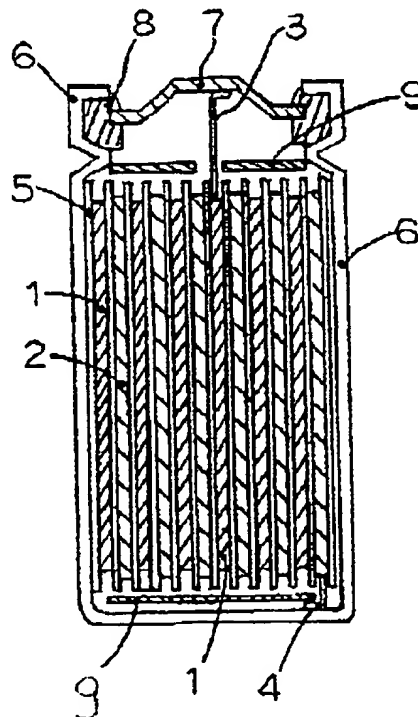
静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量でかつ容量のサイクル安定性が高く、しかも正極の集電体にアルミニウムを用いることの可能なリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 リチウムイオンを吸蔵可能な炭素材料を主体とする負極及びリチウム含有遷移金属カルコゲン化合物を主体とする正極と、ビス(フルオロアルキルスルホン)イミドリチウム： $(C_n F_{(2n-m+1)} HSO_2)_2 NLi$  ( $n$ は2以上、 $m$ は0以上2 $n$ 以下の整数)を電解質とする電解液からなるリチウムイオン二次電池。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムイオンを吸蔵可能な炭素材料を主体とする負極及びリチウム含有遷移金属カルコゲン化合物を主体とする正極と、アルキル基の炭素数が2以上であるビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドリチウムを電解質とする電解液からなるリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 銅箔を負極の集電体とし、アルミニウム箔を正極の集電体とし、かつアルキル基の炭素数が2以上であるビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドリチウムを電解質とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルキル基の炭素数が2以上であるビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドリチウムを電解質とする電解液を含むリチウムイオン二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、リチウムイオン二次電池の非水系電解液の電解質として四フッ化硼酸リチウム、六フッ化燐酸リチウムといった無機電解質が用いられているが、これらの無機電解質では電池を充電状態で長期に貯蔵した場合に自己放電を起こしたり、充放電サイクル中に溶媒分子の一部と反応し電池容量を低下させるといった欠点がある。これらの欠点を解決する電解質としてフルオロアルキルスルホン酸リチウムが考えられたが、フルオロアルキルスルホン酸リチウムの有機溶媒溶液の電気伝導度は無機電解質の溶液に比べて低いため電池の性能は低い。

【0003】一方、無機電解質及びフルオロアルキルスルホン酸リチウムの長所を併せ持った電解質として、特開平5-326018号公報、特開平6-176769号公報記載のビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムが挙げられるが、この塩を電解質とした電解液中ではアルミニウムの孔食が起るため、電池の材料として、軽く、加工が容易でかつ安価なアルミニウムが使用できないという欠点があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、高容量でかつ容量のサイクル安定性が高い、正極の集電体にアルミニウムを用いることの可能な、非水系電解液を含むリチウムイオン二次電池を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討を行い、その結果炭素数が2以上のアルキル基を持つビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドリチウムを電解質として用いると上記の課題を解決することが可能であることを見だし、本発明に至った。すなわち、本発明は下記のとおりである。

1. リチウムイオンを吸蔵可能な炭素材料を主体とする負極及びリチウム含有遷移金属カルコゲン化合物を主体とする正極と、アルキル基の炭素数が2以上であるビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドリチウムを電解質とする電解液からなるリチウムイオン二次電池。

2. 銅箔を負極の集電体とし、アルミニウム箔を正極の集電体とし、かつアルキル基の炭素数が2以上であるビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドリチウムを電解質とする上記1のリチウムイオン二次電池。

【0006】以下、本発明について詳しく述べる。本発明のリチウムイオン二次電池はリチウムイオンを吸蔵可能な炭素材料を主体とする負極及びリチウム含有遷移金属カルコゲン化合物を主体とする正極と、アルキル基の炭素数が2以上であるビス（フルオロアルキルスルホニル）イミドリチウムを電解質とする電解液で構成される。

【0007】本発明のリチウムイオン二次電池を構成する負極は、リチウムイオンを吸蔵可能な炭素材料を主体として、集電体、バインダー等からなる。炭素材料はリチウムイオンを吸蔵可能であれば特に限定するものではなく、例えば黒鉛、ニードルコークス等の易黒鉛化性炭素、活性炭、グラッシーカーボン等の難黒鉛化性炭素が挙げられる。集電体としては具体的には銅、ニッケル等の金属箔が挙げられ、導電性等の面から銅が好ましい。バインダーとしては具体的にはテトラフルオロエチレンの単独重合体又は共重合体、トリフルオロエチレンの単独重合体又は共重合体、フッ化ビニリデンの単独重合体又は共重合体、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレン-ブタジエンゴム（SBR）、ニトリルゴム（NBR）、イソプレングム（IR）、ブチルゴム（IIR）等の合成ゴム、ポリエチレン（LDPE又はHDPE）及びエチレンの共重合体、ポリスチレン（PS）、ポリアクリロニトリル（PAN）等が挙げられる。

【0008】本発明のリチウムイオン二次電池を構成する正極は、リチウム含有遷移金属カルコゲン化合物を主体として、集電体、バインダー、導電剤等からなる。リチウム含有遷移金属カルコゲン化合物は、 $Li_{(1-x)}CoO_2$ 、 $Li_{(1-x)}NiO_2$ 、 $Li_{(1-x)}Co_{(1-y)}Ni_yO_2$ 、 $LiMn_2O_4$ 、 $Li_{(1-x)}Co_{(1-y)}MyO_2$ 、 $Li_{(1-x)}A_zCo_{(1-y)}MyO_2$ （MはCo、Ni以外の遷移金属、Al、In、Snを表し、AはLi以外のアルカリ金属を表す。）等が挙げられる。集電体としては具体的にはアルミニウム、アルミニウム合金、ステンレス鋼等の金属箔が挙げられ、加工性、価格等の面からアルミニウムが好ましい。バインダーとしては具体的にはテトラフルオロエチレンの単独重合体又は共重合体、トリフルオロエチレンの単独重合体又は共重合体、フッ化ビニリデンの単独重合体又は共重合体、フッ化ビニルの単独重合体又は共重合体等が挙げられる。

導電剤としては、アセチレンブラック、カーボンブラック等が挙げられる。

【0009】本発明のリチウムイオン二次電池を構成する電解液は、電解質である、アルキル基の炭素数が2以上であるビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドリチウムと溶媒からなる。アルキル基の炭素数が2以上であるビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドリチウムは、下記一般式で表される化合物である。

一般式： $(C_n F_{(2n-m+1)} H_m SO_2)_2 NLi$   
(但し、 $n$ は2以上、通常は2以上8以下の整数を表し、好ましくは2以上6以下の整数、更に好ましくは3又は4であり、 $m$ は0以上2 $n$ 以下の整数を表す。)  $n$ が2以上の場合正極の集電体にアルミニウムを用いることができる。また、 $n$ が8を超えると該イミドリチウムは非水系溶媒溶液に実質的に不溶となるため好ましくない。該イミドリチウムの具体例として、ビス(ヘptaフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム、ビス(1, 1, 2, 2, 3, 3-ヘキサフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム、ビス(1, 1-ジフルオロプロパンスルホニル)イミドリチウム、ビス(ノナフルオロブタンスルホニル)イミドリチウム等が挙げられる。

【0010】これらのリチウム塩を合成する方法としては、Inorganic Chemistry, 23 (23) P. 3727 (1984)記載の、フルオロアルキルスルホニルフルオリドとアンモニアの反応生成物フルオロアルキルスルホニルアミドをナトリウムメチラートと反応させスルホニルアルキルスルホニルアミドナトリウムを合成した後、ヘキサメチルジシラザンと反応させトリメチルシリルフルオロアルキルスルホニルイミドナトリウムとして、さらにフルオロアルキルスルホニルフルオリドを反応させた後、硫酸で中和、ビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドを得、さらに炭酸リチウムと反応させて該ビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドリチウムを得る方法、特表平3-501860号公報記載のフルオロアルキルスルホニルハライドとリチウムビス(トリメチルシリル)アミドとの反応で該ビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドリチウムを得る方法等が挙げられる。

【0011】該電解液を構成するもう1つの成分である溶媒は、電解質であるビス(フルオロアルキルスルホニル)イミドリチウムを溶解するものであれば、特に限定しない。具体的には、プロピレンカーボネート(PC)、エチレンカーボネート(EC)等に代表される環状カーボネート類、ジメチルカーボネート(DMC)、メチルエチルカーボネート(MEC)、ジエチルカーボネート(DEC)等に代表される非環状カーボネート類、 $\gamma$ -ブチロラクトン( $\gamma$ BL)、 $\epsilon$ -カプロラクトン( $\epsilon$ CL)、プロピオン酸メチル(MP)、酪酸エチル(EA)等に代表される環状及び非環状エステル類、

テトラヒドロフラン(THF)、ジメトキシエタン(DME)、ジエチレングリコールジメチルエーテル等に代表されるエーテル類、アセトニトリル(AN)、プロピオニトリル等に代表されるニトリル類等が挙げられ、単独で又は2つ以上の混合系で用いられる。2つ以上の混合溶媒系の場合は、誘電率が高い溶媒と該高誘電率溶媒より、粘度が低くかつリチウムイオンに対する配位力が高い溶媒の組み合わせが好ましく、具体的な組み合わせとして、PCと $\gamma$ BL、DMC、MEC、DEC、THF、DME、ECと $\gamma$ BL、DMC、MEC、DEC、THF、DME等が挙げられる。高誘電率溶媒と低粘度溶媒の体積比率は2:1~1:2が好ましく、更に好ましくは1.5:1~1:1.5である。

【0012】かかる負極、正極及び電解液からなるリチウムイオン二次電池の形状は特に限定するものではなく、円筒型、角型、偏円型等の種々の形状をとりうる。

【0013】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げ本発明を具体的に説明する。

<参考例>

ビス(パーフルオロ-1-ブタンスルホニル)イミドリチウムの合成

テフロン回転子、コンデンサー、滴下漏斗を取り付けた300mlの4つ口フラスコにリチウムビス(トリメチルシリル)アミドの1Mテトラヒドロフラン溶液150mlを入れ0℃に冷却した後、攪拌しながら滴下漏斗からパーフルオロ-1-ブタンスルホニルフルオリド90.6g(=0.300mol)を約1時間かけて滴下した。滴下完了後、攪拌を続けながら温度を徐々に室温に戻し、更に約7日間反応させた。反応終了後、溶媒を留去して得た粗ビス(パーフルオロ-1-ブタンスルホニル)イミドリチウムをジエチルカーボネートに溶解して不溶分を汙別し、溶媒を留去した後、さらに水に溶解して不溶分を汉別して真空乾燥し、75.0g(0.128mol)の精製ビス(パーフルオロ-1-ブタンスルホニル)イミドリチウムを得た。収率85.2%。

【0014】

【実施例1】図1に示す円筒型非水電解液電池を下記のようにして作製した。まず、 $LiCoO_2$ をボールミルで平均粒径3 $\mu m$ に粉碎した後、この粉末1重量部に対しグラファイト0.025重量部、アセチレンブラック0.025重量部、結合剤としてポリフッ化ビニリデン0.02重量部を加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にしたものを、厚さ15 $\mu m$ のアルミ箔の片面に乾燥膜厚が100 $\mu m$ になるように塗布して正極1を作製した。一方、市販の石油系ニードルコークス(興亜石油社製、KOA-SJ Coke)をボールミルで平均粒径10 $\mu m$ に粉碎した。このニードルコークスのBET表面積、真密度、X線回折より得られる面間隔 $d_{002}$ 、 $L_c(002)$ はそれぞれ、11 $m^2 \cdot g^{-1}$ 、2.1

3 g・cm<sup>-3</sup>、3.44 Å、5.2 Åであった。この粉末1重量部に対して結合剤としてポリフッ化ビニリデン0.05重量部を加え、ジメチルホルムアミドを用いてペースト状にし、厚さ10 μmの銅箔の片面に乾燥膜厚が130 μmになるように塗布して負極2を作製した。なお、正極1及び負極2には、集電を行うためのアルミニウム製の正極リード端子3、銅製の負極リード端子4をそれぞれ溶接した。そして、正極1と負極2の間に、ポリエチレン製の微多孔膜からなるセパレータ5を介在させて互いに積層し、多数回捲回して、渦巻型の電極体を作製した。そして、この渦巻型の電極体をSUS製電池容器6中に収納した。負極リード端子4を電池容器6の内底部にスポット溶接により接続し、正極リード端子3は電池封口板7に同様にして接続した。

【0015】次に、この電極体が収納された電池缶容器6中に、プロピレンカーボネート、ジメトキシエタンを体積比1対1で混合した混合溶媒に、電解質として参考例で合成したビス（パーフルオロ-1-ブタンスルホニル）イミドリチウムを0.7 mol・dm<sup>-3</sup>になるように溶解させて調整した電解液を注液し、該電池容器6と前記電池封口板7とをポリプロピレン製パッキング8を介し、嵌合してかしめることで密封し、外径20 mm、高さ50 mmの円筒型非水電解液電池を作製した。この電池を、充放電電流1 A、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧2.7 Vで室温（約20℃）において充放電試験を行ったところ、1サイクルめの放電容量0.88 Ah、200サイクルめの放電容量保持率（200サイクルめの放電容量を1サイクルめの容量で割った百分率）91%という結果を得た。

【0016】

【実施例2】実施例1と同様にして、電解液のみビス（パーフルオロ-1-ブタンスルホニル）イミドリチウムの0.7 mol・dm<sup>-3</sup>プロピレンカーボネート／ジメトキシエタンの体積比1／1.25混合溶媒溶液とした外径20 mm、高さ50 mmの円筒型非水電解液電池を作製し、充放電電流1 A、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧2.7 Vで室温（約20℃）において充放電試験を行ったところ、1サイクルめの放電容量は0.86 Ah、200サイクルめの放電容量保持率（200サイクルめの放電容量を1サイクルめの容量で割った百分率）90%という結果を得た。

【0017】

【実施例3】実施例1と同様にして、電解液のみビス（パーフルオロ-1-ブタンスルホニル）イミドリチウムの0.25 mol・dm<sup>-3</sup>プロピレンカーボネート溶液とした外径20 mm、高さ50 mmの円筒型非水電解液電池を作製し、充放電電流1 A、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧2.7 Vで室温（約20℃）において充放電試験を行ったところ、1サイクルめの放電容量は0.67 Ah、200サイクルめの放電容量保持率（2

00サイクルめの放電容量を1サイクルめの容量で割った百分率）94%という結果を得た。

【0018】

【比較例1】実施例1と同様にして、電解液のみビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドリチウムの1.0 mol・dm<sup>-3</sup>プロピレンカーボネート／ジメトキシエタンの体積比1／1混合溶媒溶液とした外径20 mm、高さ50 mmの円筒型非水電解液電池を作製し、充放電電流1 A、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧2.7 Vで室温（約20℃）において充放電試験を行ったところ、1サイクルめの放電容量は0.90 Ahだったが、2サイクルめには充電及び放電が不可能になった。電池を解体して調べたところ、正極のアルミニウム箔が腐食によって切断されていた。

【0019】

【比較例2】実施例1と同様にして、電解液のみ六フッ化燐酸リチウムの1.0 mol・dm<sup>-3</sup>プロピレンカーボネート／ジメトキシエタンの体積比1／1混合溶媒溶液とした外径20 mm、高さ50 mmの円筒型非水電解液電池を作製し、充放電電流1 A、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧2.7 Vで室温（約20℃）において充放電試験を行ったところ、1サイクルめの放電容量は0.89 Ah、200サイクルめの放電容量保持率（200サイクルめの放電容量を1サイクルめの容量で割った百分率）72%という結果を得た。

【0020】

【比較例3】実施例1と同様にして、電解液のみパーフルオロ-1-ブタンスルホン酸リチウムの1.0 mol・dm<sup>-3</sup>プロピレンカーボネート／ジメトキシエタンの体積比1／1混合溶媒溶液とした外径20 mm、高さ50 mmの円筒型非水電解液電池を作製し、充放電電流1 A、充電終止電圧4.2 V、放電終止電圧2.7 Vで室温（約20℃）において充放電試験を行ったところ、1サイクルめの放電容量は0.49 Ahだった。

【0021】

【発明の効果】本発明により、高容量でかつ容量のサイクル安定性が高く、しかも正極の集電体にアルミニウムを用いることの可能なリチウムイオン二次電池を提供することができ、大いに有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1で用いた非水電解液電池の縦断面図である。

【符号の説明】

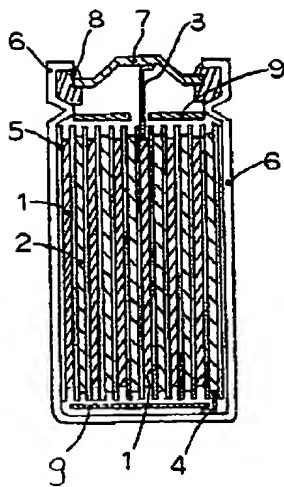
- 1 帯状正極
- 2 帯状負極
- 3 正極リード端子
- 4 負極リード端子
- 5 セパレーター
- 6 電池容器
- 7 電池封口板



8 バッキング

9 絶縁板

【図1】



~~BEST AVAILABLE COPY~~

THIS PAGE BLANK (USPTO)